

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760680

研究課題名(和文) フォトクロミック反応を活用した平版印刷法の開発と有機エレクトロニクスへの展開

研究課題名(英文) Development of planographic printing method utilizing photochromic reactions and its application in organic electronics

研究代表者

則包 恭央(Norikane, Yasuo)

独立行政法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・主任研究員

研究者番号：50425740

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：近年、有機材料を種々の電子デバイスに活用し、有機エレクトロルミネッセンス、有機薄膜太陽電池や有機薄膜トランジスタ(TFT)等の開発研究が行われている。これらの有機電子デバイスの特徴は、既存の無機材料ベースのデバイスよりも軽く柔軟性があり、しかも蒸着等の真空プロセスに替わって印刷技術を用いて作成でき、低コストで低環境負荷であると期待されることである。このようなデバイスの実現には、新材料の開発に加え、適した印刷プロセスの開発が求められている。そこで本研究では、上記課題を解決するため、フォトクロミック反応を活用した新しい印刷方法を構築することを目的とし、そのための基盤的研究を実施した。

研究成果の概要(英文)：Recently, organic materials have been applied in organic electroluminescence, organic thin film solar cell, and organic thin film transistor devices. These organic electronic devices have characteristics in their light weight and flexible. In addition, it is expected that they can be fabricated in low cost by using printing technologies instead of using vacuum processing such as vapor depositions. However, research in developing new materials and new printing processes is required for the realization of above-mentioned devices. In this research project, basic investigations was implemented for the development of planographic printing method utilizing photochromic reactions and its application in organic electronics.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：光応答性材料 アゾベンゼン 光異性化

1. 研究開始当初の背景

近年、有機材料を種々の電子デバイスに活用し、有機エレクトロルミネッセンス、有機薄膜太陽電池や有機薄膜トランジスタ(TFT)等の開発研究が行われている。これらの有機電子デバイスの特徴は、既存の無機材料ベースのデバイスよりも軽く柔軟性があり、しかも蒸着等の真空プロセスに替わって印刷技術を用いて作成でき、低コストで低環境負荷であると期待されることである。このようなデバイスの実現には、新材料の開発に加え、適した印刷プロセスの開発が求められている。

現状では、既存の印刷技術の延長線上の技術が多く提案されているが、これらは必ずしも最適な方法とは言えない。例えば有機 TFT では、用いる材料の電荷移動度から 10 ミクロン以下のチャネル長が要求されるが、このような微細パターンの印刷技術は現状ではほとんど無い。インクジェットやスクリーン印刷においても、通常は 10 ミクロンが限界である。マイクロコンタクトプリント法においては、近年 5 ミクロン程度の微細パターンの印刷に成功しているが、この方法は凸版を使用するために、パターンの線幅によって版に乗るインクの量が異なってしまい、細い幅のパターンの部分は膜厚が薄くなってしまおうという課題がある。一方で平版においてはこの問題が生じにくいメリットがある。

本研究課題では、光で転写する新しい印刷法を提案するが、類似の方法として熱転写法がある。この方法は、熱転写フィルムを基板に接触させた上で転写したい部分を加熱すると、フィルム上のインクの物性(粘度等)が変化し、基板に移りやすくなって転写が起こる。しかし、熱では解像度に限界があり、基板上の他の材料にダメージを及ぼす可能性があるため、光を使って同様の物性変化をインクに誘起させる方法を考えるに至った。光を用いれば、5 ミクロン以下程度までのパターンを形成可能であり、現在有機エレクトロニクス分野で要求されている精細度を実現可能である。

2. 研究の目的

そこで本研究では、上記課題を解決するため、フォトクロミック反応を活用した新しい印刷方法を構築することを目的とし、そのための基盤的研究を下記の二つのアプローチで実施する。

一つが光で固体 - 液体相転移を起こす材料をインク(光応答性インク)として用いて転写する方法で、もう一つが光で濡れ性が変化する平版(光応答性平版)を用いてインクの転写を行う方法である。いずれの方法においても平版とフォトクロミック反応を活用する点が共通の特徴である。本研究計画ではフォトクロミック化合物であるアゾベンゼンを使用する。この化合物は光によって分子の形状が可逆的に異性化する(図 1)。

3. 研究の方法

(1)「光応答性インク材料」の開発：研究代表者らはこれまでの研究において新たに開発した、液晶性を示す大環状アゾベンゼン群(図 2)が、バルク状態で光照射によって液晶相から等方相(液体)へと等温的に相転移することを見いだした。しかも、これらの化合物は結晶状態から液体へ光により相転移することも発見した。この結晶 - 液体相転移現象は室温で等温的に起こり、しかも繰り返しが可能である。このような挙動を示す有機化合物は研究代表者の知る限り初めての例である。

一般的に、アゾベンゼンやその誘導体の光異性化は、溶液中や液晶状態において起こることが知られているが、バルク結晶中ではほとんどの場合起こらない。研究代表者らが新たに発見した等温的な結晶 - 液体の相転移現象を利用すると、光を照射した部分だけが溶解することから、溶解した部分を転写する新たな印刷技術を着想するに至った。表面自由エネルギーの異なる二つの基板に光応答性化合物(インク)をはさみ、この片側から任意のパターンの光を照射する。照射された部分だけ液体への相転移を起こす。ここで二つの基板を離すと、液体と親和性の高い基板へインクが転写される。その後、転写された基板を熱処理または可視光照射を行うことにより、アゾベンゼンをトランス体に戻し結晶化させる。転写する化合物(インク)に電子活性部位を化学的に結合させることにより、半導体特性を付与することも可能である。

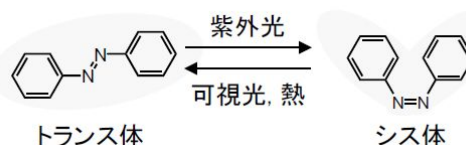


図1 アゾベンゼンの光異性化反応

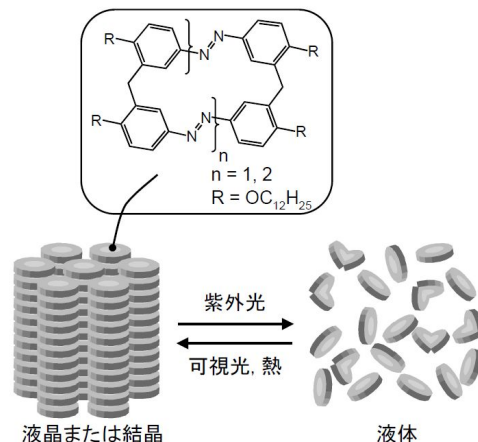


図2 大環状アゾベンゼンの構造式(上)と、それを用いた光相転移の模式図(下)。光によって高秩序状態(左)と低秩序状態(右)の間をスイッチングする。

(2)「光応答性平版」の開発：この方法では、固体表面の濡れ性(表面自由エネルギー)を変化させることにより平版上に転写パターンを作製する。例えば、金表面をアゾベンゼン誘導体で修飾した単分子膜や、アゾベンゼンを含む高分子膜では、光異性化に伴い固体表面の濡れ性が可逆的に変化することが知られている。この現象を活用し、平版表面の濡れ性を光で変化させることができれば、原理的に版上にインクを弾く部分と弾かない部分のパターニングが可能であり、これを用いた新しい印刷プロセスを着想するに至った。

アゾベンゼン誘導体で表面を修飾した基板と、それとは異なる基板との間に印刷に用いる材料の溶液(インク)を挟み込み、この状態で紫外光を照射する。照射を受けた部分では、アゾベンゼンがシス体へ光異性化し、表面自由エネルギーが上昇する。二つの基板を離すと、照射を受けた部分にだけインクが残り、パターンが完成する。この基板を任意の印刷対象にインクを転写する。

4. 研究成果

本研究課題を開始した当時、光によって結晶が液体に転移する化合物は研究代表者らが報告した図2に示す化合物以外に報告が無く、光応答性インクとして応用するためには、化合物の設計指針を得る必要があった。そのために、2つの戦略を取った。1つ目として、より単純な化合物を網羅的に合成し、光によって固体が液化する有機化合物の探索を行い、経験的な指針を得る方法、2つ目として、図2の環状化合物の結晶中における挙動を詳細に解析し、分子デザインに関する指針を得る方法である。

1つめの方法においては、アルキル基の長さ、分岐、およびベンゼン環における置換位置の異なる約40種類のアゾベンゼン誘導体を新たに設計・合成し、分子構造と光応答性の関連について網羅的な検討を行った。単結晶構造解析、分光学的測定、および光学顕微鏡観察によって、分子構造-結晶構造-光反応性の関連について明らかにした。結晶パッキングを制御するための置換基の設計指針や、光によって液化させるために、生成物であるシス体の融点をコントロールするための分子設計指針を得た。

2つ目の方法においては、図2の化合物($n=1$)において、高エネルギー加速器研究機構のビームラインを用いて単結晶構造解析を詳細に検討した。その結果、この化合物は融点が約100であるにもかかわらず、室温においてアルキル鎖の不規則性と、アゾベンゼン骨格部分の規則性が共存する状態を取っており、さらに、光反応性についても、その結晶中での不規則性が大きく関与していることが明らかになった。

一方で、精細なパターニングや、光応答性を制御する上で、分子配列は重要な役割を果

たしている。本研究では、光照射方法として、偏光を用いることで、微結晶状態での分子配向を制御することに成功した。これまで、液晶性化合物ではこの現象は報告されているが、結晶状態では初めての例である。

さらに、これらの化合物を用いた薄膜形成に資する化合物の探索と、パターニング作製プロセスに関する検討を行った。その結果、良好な薄膜を形成することが可能であり、かつ光によって固体と液体の間を可逆的に変化させることが可能な化合物を見出すことができた。通常の結晶性の化合物は、結晶の形成によって、スピコート等によって製膜した場合、クラックや結晶ドメイン由来の凹凸が形成される場合があるが、本研究にて合成した化合物の中に、結晶性を保ちつつも、良好な製膜性を示す化合物を見出すことができた。それらの化合物を、実際にフォトリソグラフィープロセスに用いたところ、簡便な方法で液化部分を除去または転写可能であることを確認した。これは、光によって液化しているために、物理的に除去が容易になったことを明確に示している。さらに、パターン露光、現像、およびエッチングプロセスを経て銅基板のパターニングに成功した。既存のフォトレジストは現像に多くの酸またはアルカリを使用するが、本研究で開発した方法においては全く使用しない。また、レジストは繰り返し使用可能である。

このように、本研究で見出した、光によって固体と液体を可逆的に転移する現象と、それを起こす化合物群を用いることにより、新しい印刷方法の実現可能性が示された。この方法が発展することにより、低環境負荷である産業プロセスの実現が期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計3件)

Manabu Hoshino, Emi Uchida, Yasuo Norikane, Reiko Azumi, Shunsuke Nozawa, Ayana Tomita, Tokushi Sato, Shin-ichi Adachi, Shin-ya Koshihara “Crystal Melting by Light: X-ray Crystal Structure Analysis of an Azo Crystal Showing Photoinduced Crystal-Melt Transition” *Journal of the American Chemical Society*, 査読有, in press, DOI: 10.1021/ja503652c.

Emi Uchida, Kouji Sakaki, Yumiko Nakamura, Reiko Azumi, Yuki Hirai, Haruhisa Akiyama, Masaru Yoshida, Yasuo Norikane, “Control of the Orientation and Photoinduced Phase Transitions of Macrocyclic Azobenzene” *Chemistry -A European Journal*, 査読有, 19, 17291-17397 (2013), DOI: 10.1002/chem.201302674.

Yasuo Norikane, “Physical and Photochemical Properties of Macrocyclic Azobenzenes” *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 査読有, 25, 153-158 (2012),

DOI: 10.2494/photopolymer.25.153.

〔学会発表〕(計17件)

則包 恭央, "Photoinduced crystal-liquid phase transitions by photoisomerization of azobenzene", PCOS2013, ホテル瑞鳳(宮城県仙台市太白区) 2013/11/29

則包 恭央, "光異性化反応を活用した光で融ける有機材料の開発とその可能性", 第28回茨城地区「若手の会」交流会, つくばセミナーハウス(つくばみらい市) 2013/10/08

則包 恭央, 内田 江美, 榊 浩司, 中村 優美子, 阿澄 玲子, 平井 友樹, 秋山 陽久, 吉田 勝, "Photoinduced phase transitions between crystal and liquid by photoisomerization of azobenzene", International Photochemistry Conference (ICP2013), ベルギー, ルーベン, 2013/07/22

則包 恭央, "Organic materials that liquefy upon light irradiation: Reversible crystal-liquid phase transition utilizing photoisomerization of azobenzene", 日本化学会第93春季年会アジア国際シンポジウム, 立命館大学 びわこ・くさつキャンパス(滋賀県草津市) 2013/03/24

則包 恭央, 内田 江美, 阿澄 玲子, 榊 浩司, 中村 優美子, 平井 友樹, 秋山 陽久, 吉田 勝, "アゾベンゼノファンの結晶-液体および液晶-液体相転移挙動", 2012年光化学討論会, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 2012/09/14

内田 江美, 則包 恭央, 阿澄 玲子, 榊 浩司, 中村 優美子, 平井 友樹, 秋山 陽久, 吉田 勝, "液晶性環状アゾベンゼンの光機能", 2012年日本液晶学会討論会, 千葉大学西千葉キャンパス, 2012/09/05

則包 恭央, "Physical and photochemical properties of macrocyclic azobenzenes", International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST), 千葉大学西千葉キャンパス, 2012/06/29

則包 恭央, 榊 浩司, 中村 優美子, 阿澄 玲子, 平井 友樹, 吉田 勝, "Photochromic Materials that Liquefy upon Irradiation by Light", 第60回高分子討論会, 岡山市, 2011/09/29

則包 恭央, 榊 浩司, 中村 優美子, 阿澄 玲子, 平井 友樹, 吉田 勝, "大環状アゾベンゼンの光異性化を活用した結晶-液体相転移", 2011年光化学討論会, 宮崎市, 2011/09/07

則包 恭央, 榊 浩司, 中村 優美子, 阿澄 玲子, 平井 友樹, 吉田 勝, "光で溶ける有機材料", 2011年秋季第72回応用物理学会学術講演会, 山形大学小白川キャンパス, 2011/08/30

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: 感光性アゾベンゼン誘導体

発明者: 則包 恭央

権利者: 独立行政法人産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特許願 2011-263292

出願年月日: 23年12月1日

国内外の別: 国内

〔その他〕

受賞

平成25年度科学技術分野の文部科学大臣表

彰科学技術賞(研究部門) 文部科学省, 吉

田勝・秋山陽久・則包恭央, 2013/04/16

ホームページ等

<https://staff.aist.go.jp/y-norikane/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

則包 恭央 (NORIKANE, Yasuo)

独立行政法人 産業技術総合研究所・電子

光技術研究部門・主任研究員

研究者番号: 50425740